

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-167715

(43)Date of publication of application : 23.12.1981

(51)Int.Cl.

C08F299/04
C08K 9/04
C08L 67/06
// C08G 18/67

(21)Application number : 55-070074

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 28.05.1980

(72)Inventor : YAMANISHI NOBUO
YAMAZAKI KOJI

(54) PRODUCTION OF FIBER-REINFORCED PLASTIC

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a tough, water-resistant RFP, by adding a fiber-reinforcing material pretreated with a mixture of a polyisocyanate and an OH group-containing vinyl compound or a reaction product therebetween to a vinyl type thermosetting resin.

CONSTITUTION: A fiber-reinforcing material, e.g., glass fiber, carbon fiber, is submerged in or coated with, for example by a sprayer, a treating solution prepared by diluting a mixture or compound of (i) a polyisocyanate, e.g., tolylene diisocyanate, and (ii) an alcoholic-OH group-containing vinyl compound, e.g., α -hydroxyethyl acrylate, with a diluent such as acetone to obtain a pretreated fiber-reinforcing material. This fiber-reinforcing material is added to a vinyl type thermosetting resin, e.g., unsaturated polyester resin, diallyl phthalate resin, to obtain FRP.

USE: Car construction materials, yachts, golf shafts, skis, ducts, solar water-heating systems, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-167715

⑪ Int. Cl.³
C 08 F 299/04
C 08 K 9/04
C 08 L 67/06
// C 08 G 18/67

識別記号

庁内整理番号
7919-4 J
6911-4 J
6505-4 J
7016-4 J

⑬ 公開 昭和56年(1981)12月23日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 繊維強化プラスチックの製造法

⑯ 特 願 昭55-70074

⑰ 出 願 昭55(1980)5月28日

⑱ 発 明 者 山西信夫

千葉市磯辺55番パイロットハウ

ス検見川2-106

⑲ 発 明 者 山崎孝二

木更津市本郷3丁目4番9号

⑳ 出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

明 細 書

1. 発明の名称

繊維強化プラスチックの製造法

2. 特許請求の範囲

繊維強化材とビニル系熱硬化性樹脂とから成る繊維強化プラスチックを製造する際に、繊維強化材としてその表面をポリイソシアネート化合物(I)とアルコール性水酸基を有するビニル化合物(II)との混合物及び/又は反応生成物により処理したものをを用いることを、特徴とする繊維強化プラスチックの製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、強靱でかつ耐水性に優れた繊維強化プラスチック(以下FRPと略す)の製造法に関する。

FRPは、軽量、高強度、耐食性、電気特性、デザイン融通性などの特長のため近年益々広く用いられており、例

えば漁船、ボート、浄化槽、浴槽、各種タンク、波板、温室、太陽熱温水器、自動車、各種ハウジング、耐食機器等に用いられている。

しかしながら、FRPはガラス繊維のごとき繊維強化材と不飽和ポリエステル樹脂のごときマトリックスとから成る複合材料であり、強度機能を担う強化材とマトリックスとが一体となつてはじめて特性を発揮するものである。

そのため、従来より強化材と樹脂との界面の親和力を高めるためのいろいろな工夫がなされている。例えば、ガラス繊維をビニルシラン(例えばアーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン)処理あるいはクロム(例えばメタクリレートクロミツクロライド)処理し、ガラス繊維と不飽和ポリエステル樹脂との密着性を向上させ、ガラス繊維と樹脂との界面の剝離による所謂「白化」を防止するほか、特に耐水強度を向上させることはよく行われている。

しかしビニルシラン処理やクロム処理は、ガラス繊維には有効であるが、炭素繊維やポリアミド繊維には、余り有効ではない。

また、近年FRPに対する要求性能は、益々高度化し、鋼のような剛性と強さを有する高強度高弾性FRPが要求されている。

しかし、前述のビニルシラン処理やクロム処理ではそのような物性は得がたい。このようなFRPを作るには、繊維強化材の補強効果を十分發揮させるため、少なくとも繊維強化材と同程度以上の伸び率を有しかつ高弾性で繊維強化材との密着性に優れる樹脂が好まれる。

しかしながら、樹脂の弾性率と伸び率とは一般には相反する特性であり、伸び率を増すように設計すると軟質化されて弾性率は低下する傾向が強い。

本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、繊維強化材並びに

スマフト等であり形態は問わない、以下も同様)、炭素繊維、ボロン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維(ナイロン繊維及びデュポン社KEVLAR繊維)、ピニロン繊維等である。

本発明に使用されるポリイソシアネート化合物(II)としては、1分子当り1個以上のイソシアネート基($-NCO$)を有するものであつて、例えばトリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、イソホレンジイソシアネート(IPDI)等及びこれらの重合体、更には、それらのポリイソシアネート化合物とポリオール類、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタンま

特開昭56-167715(2)

樹脂の両方と化学的に結合し、それ自体が十分な弾性を有する化合物を繊維強化材とマトリックスとの間に介在させることにより、強靱性で耐湿水性に優れるFRPの製造法を見出すに至つた。

即ち、本発明では殆んどの繊維強化材に対して化学的に結合するイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物(II)とイソシアネート基と容易に反応するアルコール性水酸基を有するビニル化合物(III)との混合物及び/又は反応生成物で予め処理した繊維強化材を用い、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、アクリル系不飽和樹脂などのビニル系熱硬化性樹脂をマトリックスとしてFRPを製造する。

本発明に使用される繊維強化材は、ガラス繊維(ロービング、ヤーン、チョップドストランド、チョップドストランドマツト、ロービングクロス、ガラスクロス、セーフエ

またはトリメチロールプロパンとを反応させて得られる遊離 $-NCO$ 基を分子中に有するポリイソシアネートプレポリマーを挙げることが出来る。とりわけ、可撓性に富むポリイソシアネートプレポリマー^が好適であり、最終製品の要求性能例えば耐熱性、耐黄変性、耐クラック性等に応じて適当なポリイソシアネート化合物を選択する。

本発明に使用されるアルコール性の水酸基($-OH$)を有するビニル化合物(III)としては、1分子当り1個以上の $-OH$ 基とビニル基を有する化合物であり、例えば β -ヒドロキシエチルアクリレート、 β -ヒドロキシエチルメタクリレート、 β -ヒドロキシプロピルアクリレート、 β -ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、アリルアルコール、アリルグリコール、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、トリメチロールプロパンモ

ノブイルエーテル、ペンタエリスリトールトリアシルエーテル、ビスフェノール類とエピクロヒドリンとから得られるエポキシ樹脂をアクリル酸又はメタクリル酸と反応させて得られるビニルエステル樹脂、アルコール性OH基を1分子当り1個以上有する不飽和ポリエステル樹脂等である。

本発明に使用される(I)と(II)との混合物及び/又は反応生成物を調整するには、通常(I)と(II)を室温で適当な希釈剤で希釈しておく。希釈は繊維強化材への付着量の調整と処理操作を容易にするためである。(I)と(II)との比率は、特に限定されるものではないが、通常のポリウレタン化反応の条件とは異なり —NCO基/—OH基(個数)比 が1以上になるようにすることが好ましい。そのため、 $\text{—NCO基/—OH基} > 1$ として(I)と(II)を希釈剤中で予め反応させてもよいが、一般にかかる反応系はゲル化しやすい故、

パーセントとなるように選ぶ。付着量は、繊維強化材に対して0.1〜5重量%が適当である。

かくして得られた処理済みの繊維強化材と組合せるビニル系熱硬化性樹脂は、特に限定されるものではなく、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、アクリルシラップとして一般に知られるメチルメタクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ステレン、ビニルトルエンなどとの共単合体を“メチルメタクリレートを50%以上含む上述のモノマー混合物”で希釈したアクリル系樹脂又は既アクリル系樹脂を架橋モノマーとしてのエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等で変性した熱硬化アクリル系樹脂等があげられる。

$\text{—NCO基/—OH基} > 1$ となるような割合で単に(I)と(II)を適当な希釈剤中に配合し、必要に応じてウレタン化触媒例えばジブチル錫ジラウレート、オクテン酸錫等も配合し、得られた処理液に目的とする繊維強化材を浸漬するか、該処理液をロール塗布又はスプレー塗布し、次いで繊維強化材/(I)/(II)間の反応を促進するため、数時間〜1日程度、処理された繊維強化材を室温に放置してもよいし、また熱風、赤外線、遠赤外線、高周波、紫外線等を用いてもよい。

ここで使用される希釈剤としてはアセトン、酢酸エチル、トルエン、セロソルブアセテート、ステレン等の活性水酸基を持たない溶剤が好ましい。

(I)と(II)の混合物及び/又は反応生成物の希釈倍率は、一般に繊維強化材への(I)と(II)の付着量に応じて定まるものであり、通常は、(I)と(II)の和が希釈溶液中で0.5〜2.0重量

上述の処理済みの繊維強化材とビニル系熱硬化性樹脂とからFRPを製造する際に採用される成形方法は、特に限定されるものではなく、例えばハンドレイアップ成形法、スプレーアップ成形法、マツチダイ成形法、ファイラメントワインディング成形法、連続パネル成形法(波平板成形法)、引抜き成形法、レジニンジエクシジョン成形法、バキュームインジエクシジョン成形法等を挙げることができる。

かくして得られたFRPは、繊維強化材とマトリックス樹脂との密着性が優れており、かつ両者の間に介在するポリウレタン化合物の高弾性、良好な耐衝撃性のために強靱であり、耐水性も良好である。そのため、本発明の方法により得られたFRPは、自動車構造物(バンパー、シャシー、ドアヒンジ、トランスミッションサポート等)、ヨット、カヌー、ボート、漁船、排気扇等の各種シユラウド、釣竿、ゴルフシャフト、スキー、ラケット、チャンネル、波平板、

耐食機器向パイプ、ダクト、太陽熱温水器等に好適である。

以下に本発明を実施例により更に詳細に説明するが、これらは本発明の適用範囲を限定するものではない。

実施例1

1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート17gと不飽和ポリエステル樹脂としてポリライトFG-208(大日本インキ化学工業株式会社製)239gをスチレン4,000ccに溶解し、ついでオクテン酸鉛1gを均一に溶解させた。こうして得られた処理液にガラスロービングを浸漬後、

110℃で5分間乾燥して得られるロービングをA₁とする。一方未処理のガラスロービングをB₁とする。

別に不飽和ポリエステル樹脂としてポリライトFG-284(大日本インキ化学工業株式会社製)1000gに硬化剤として75%ターシャリーブチルパーオキシオクトエート10gを溶解した樹脂溶を準備した。

β-ヒドロキシエチルメタクリレート13gをメチルメタクリレート800ccに溶解し、更にウレタン化触媒としてジブチル錫ジラウレート0.4gを加えて均一な処理溶を調整した。この処理溶にナイロン糸(帝人株式会社製)を浸漬後、2kWの遠赤外線装置で2分間乾燥したものをA₂とし、未処理ナイロン糸をB₂とする。

次いでセロファン上に25cm×25cmの面積に5cmの長さのCガラスナットブドストランド15gを均一に散布した。この上に熱硬化^はアクリル樹脂;ポリライトNA-902(大日本インキ化学工業株式会社製)、100gに硬化剤ターシャリーブチルパーオキシビバレート15gを混合した樹脂50gを均一に注ぎ、次いでガラス繊維の不必要な流れを防止するため、処理ナイロン糸A₂で約1cm間隔に平行に押さえた。

この上にもう1枚のセロファンをのせ、脱泡後、65℃

特開昭56-167715(4)

この樹脂浴中にそれぞれA₁及びB₁を含まれて、内径7mmのガラス管内に引込み、該ガラス管を120℃の炉内でそれぞれ30分間硬化させた。ガラス管を割り成形したロッドを7cmの長さに切断した。このロッドをそれぞれ5本ずつ100℃の沸騰水中に300時間浸漬後、取り出してその外観及び曲げ強さを調べた。A₁からのロッドは、沸騰水浸漬前後いずれもB₁からのロッドより白化が少なく透明であつた。A₁からのロッドの浸漬前後の曲げ強さは、浸漬前8.1^{kg}/mm²、浸漬後6.1^{kg}/mm²(保持率75%)であるのに対し、B₁からのロッドのそれは、それぞれ7.0^{kg}/mm²、5.2^{kg}/mm²(保持率47%)であり、明らかにA₁からのロッドが優れた物性を示した。

実施例2

ポリイソシアネートプレポリマーとしてバーノックDN-950(大日本インキ化学工業株式会社製)67gと、

で20分110℃で10分間硬化させた。かくして得られた厚さ約0.7mmのFRA板は、繊維が見えず全く透明であり、A₂に対して平行に屈曲しても何等クラックを生じなかつた。また60℃の温水中に1週間浸漬しても、ナイロン糸は殆んど白化しなかつた。

一方未処理のナイロン糸を用いたFRA板は透明であるが、ナイロン糸B₂がはつきりと見え、B₂と平行に屈曲すると、ビリビリ音を立ててクラックを生じた。また60℃の温水浸漬すると、1日後には、ナイロン糸の白化が顕著となつた。

実施例3

ジブチルメタレンジイソシアネート25gビニルエステル樹脂デイクライトUE-2083(大日本インキ化学工業株式会社製)211g及びオクテン酸鉛1gをトルエン/酢酸エチル=1/1重量比の希釈液5000ccに溶解

して処理液を調整した。次いで、ヤーン状炭素繊維トレカ（東レ株式会社製）を該処理液中に含浸後、110℃で10分間乾燥し、得られた炭素繊維をA、未処理ヤーンをBとする。

別に、ビニルエステル樹脂デイツクライトUE-3505（大日本インキ化学工業株式会社製）100g、6-ナフテン酸コバルト0.4g、ジメチルアニリン0.1g、5-5-メチルエチルケトン1gから成る調合樹脂浴中でA、を含浸後146mm×64mm×1.5mmのNOLリングを常温成形し、室温で1週間硬化させた。このNOLリングをハンマーで烈しく叩いたが、なかなか繊維ははぐれなかつた。一方、同様にしてB、より成形したNOLリングをハンマーで烈しく叩いたところ、比較的容易に繊維はバラバラになつた。

実施例4

ポリイソシアネートプレポリマーとしてペーノック

D-800（大日本インキ化学工業株式会社製）112g、 β -ヒドロキシプロピルアクリレート13g及びオクテン酸0.2gをアセトン2000ccに溶解した。この処理液浴に20mm×20mmの特殊ポリアミド繊維クロス（KEVLAR49Y-500、デュポン社製）を浸漬し、その後室温にて5時間放置したクロスをAとし、未処理クロスをBとする。次いで不飽和ポリエステル樹脂ポリライトFG-387（大日本インキ化学工業株式会社製）1000gに対し6-ナフテン酸コバルト4g、5-5-メチルエチルケトンパーオキサイド10gを添加よく混合した。

離型フィルム上でA、6プライを上記樹脂混合物を用いてローラーにて脱泡操作を繰返しながら積層し、更に離型フィルムで表面を覆い室温で1昼夜硬化させた後、80℃で5時間アフターキュアさせ、約5mmの積層板を成形した。

この積層板から25mm×80mmの試験片を切出し、100℃で100時間沸騰水中に浸漬後、とり出し、長手方向の一端から表面は27.5mm裏面は52.5mmの所に幅2mm深さ2mmのノッチをつけた。かくして得られた試験片及び沸騰水に未浸漬の同様の試験片の引張剪断強度を測定したところ、沸騰水浸漬前1.9kg/cm²、浸漬後1.4kg/cm²（保持率74%）の値を示した。一方B、で成形された積層板からの試験片は、沸騰水浸漬前1.1kg/cm²、浸漬後0.5kg/cm²（保持率45%）であつた。

特許出願人：大日本インキ化学工業株式会社

昭 62. 9. 14 発行

手続補正書 (自発)

昭和 62 年 5 月 25 日

特許庁長官 黒田 明雄 殿

特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

昭和 55 年特許願第 70074 号 (特開 昭 56-167715 号, 昭和 56 年 12 月 23 日 発行 公開特許公報 56-1678 号掲載) については特許法第 17 条の 2 の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3 (3)

Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号
C08F299/04		7102-4J
C08K 9/04		6845-4J
C08L 67/06		6904-4J
// C08G 18/67		7438-4J

1. 事件の表示

昭和 55 年特許願第 70074 号

2. 発明の名称

繊維強化プラスチックの製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒174 東京都板橋区坂下三丁目 35 番 58 号

(288) 大日本インキ化学工業株式会社

代表者 川村 茂 邦

4. 代理人

〒103 東京都中央区日本橋三丁目 7 番 20 号

大日本インキ化学工業株式会社内

電話 東京 (03) 272-4511 (大代表)

(8876) 弁理士 高橋 勝利

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

特許庁

62. 5. 25

6. 補正の内容

- (1) 明細書第 4 頁第 11 行の「アクリル系不飽和樹脂」を「熱硬化アクリル系樹脂」と訂正する。
- (2) 同第 5 頁第 6 行の「1 個」を「2 個」と訂正する。
- (3) 同第 9 頁第 7 行の「単独単合体」を「単独重合体」と訂正する。
- (4) 同第 9 頁第 9 行の「共単合体」を「共重合体」と訂正する。
- (5) 同第 14 頁第 12 行の「25 g ビニルエステ」を「25 g、ビニルエステ」と訂正する。
- (6) 同第 15 頁第 8 行の「チルエチルケトン 1 g」を「チルエチルケトンパーオキサイド 1 g」と訂正する。

(以 上)